

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 537.621; 537.622.6; 537.624

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития Ур-  
ФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:  
Исследование влияния магнитостатического и межзеренного обменного взаимодействия  
на гистерезисные свойства наноструктурированных сплавов системы Nd-Fe-B  
(Заключительный)

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Васьковский В. О.

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Кудреватых Н. В.

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Волегов А. С.

Екатеринбург 2013

## Реферат

1. Волегов Алексей Сергеевич

Volegov Alexey Sergeevich

2. В данном отчете рассмотрено влияние межзеренного обменного и магнитостатического взаимодействий на гистерезисные магнитные свойства быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B вблизи стехиометрического состава фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Установлено влияние внешнего размагничивающего фактора на зависимость Келли. Установлена связь значения  $(\delta m)_{\max}$  с энергией межзеренного обменного взаимодействия в наноструктурированных сплавах системы Nd-Fe-B. Определен вид аналитической зависимости  $(\delta m)_{\max}(K_{\text{МОВ}})$ .

The influence of intergrain exchange and magnetostatic interactions on the magnetic hysteresis properties of the Nd-Fe-B system rapidly quenched alloys near the phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  composition is reported. The influence of external demagnetization factor on the Kelly's plot is determined. The correlation between the values of  $(\delta m)_{\max}$  with the intergrain interaction energy in nanostructured alloys of the Nd-Fe-B system. The form of the analytical relation  $(\delta m)_{\max}(K_{\text{IEI}})$  is depended.

3. МАГНИТОТВЕРДЫЙ МАТЕРИАЛ, ND-FE-B, МАГНИТОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

HARD MAGNETIC MATERIAL, ND-FE-B, MAGNETOSTATIC INTERACTION, EXCHANGE INTERACTION.

4. Исследование влияния магнитостатического и межзеренного обменного взаимодействия на гистерезисные свойства наноструктурированных сплавов системы Nd-Fe-B.

Investigation of the magnetostatic and intergrain exchange interaction influence on the hysteresis properties of nanostructured Nd-Fe-B alloys.

## Содержание

<i>Обозначения и сокращения</i>	4
<i>Введение</i>	5
<i>1. Межзеренное обменное взаимодействие в сплавах системы Nd-Fe-B</i>	7
1.1 Модельные представления о межзеренном обменном взаимодействии	8
1.2 Влияние межзеренного обменного взаимодействия на гистерезисные магнитные свойства	8
1.2.1 Снижение коэрцитивной силы в наноструктурированном сплаве с межзеренным обменным взаимодействием в сравнении с таковым без обменного взаимодействия между зёрнами	9
1.2.2 Обменное усиление остаточной намагниченности в сплаве с межзеренным обменным взаимодействием	9
1.2.3 Влияние обменного взаимодействия на предельную кривую размагничивания	10
1.2.4 Обратимость размагничивания магнитодвухфазных наноструктурированных материалов в слабых обратных полях	11
1.2.5 Построения Хенкеля как способ выявления и оценки величины энергии межзеренного обменного взаимодействия	11
1.2.6 Определение энергии межзеренного обменного взаимодействия по сдвигу поля ферромагнитного резонанса	12
<i>2 Методика эксперимента и аттестация образцов</i>	13
2.1 Исследуемые образцы	13
2.2 Аттестации образцов	14
2.3 Измерения магнитных свойств	15
2.4 Компьютерный расчет гистерезисных магнитных свойств	15
<i>3. Результаты и их анализ</i>	16
<i>Заключение</i>	23
<i>Список использованных источников</i>	24

## **Обозначения и сокращения**

ОЛН – ось легкого намагничивания

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

БЗС – быстрозакаленный сплав

РЗЭ – редкоземельный элемент

$\sigma_r$  – остаточная удельная намагничённость

$T_c$  – температура Кюри

$H_m$  – внешнее намагничивающее поле, после выключения которого проведены измерения

$K_{MOB}$  – параметр межзеренного обменного взаимодействия

## Введение

Магнитотвердые материалы занимают особое место среди функциональных магнитных материалов. Изделия из них используются в качестве источников постоянных или медленно меняющихся (например, в цилиндрах Хальбаха) магнитных полей без затрат энергии. Изделия из магнитотвердых материалов нашли самое широкое применение в электродвигателях, генераторах, магнитных муфтах, магнитных сепараторах, магнитных системах фокусировки заряженных частиц и др. Научно-технический прогресс и связанная с ним миниатюризация исполнительных механизмов технических устройств предъявляют повышенные требования к энергоемкости постоянных магнитов и условиям их эксплуатации, обеспечить которые могут лишь постоянные магниты на основе интерметаллидов 3d-4f переходных металлов. Глобальная нехватка энергоресурсов, ускоряющееся развитие аппаратной базы систем управления и устройств силовой электроники сделали возможным применение вентильных электродвигателей и генераторов на постоянных магнитах в тех областях техники, где традиционно применялись только машины постоянного тока или специальные асинхронные двигатели. Вентильные двигатели имеют наилучшие энергетические показатели из всех электрических машин ( $\text{КПД} > 90\%$  и не зависит от нагрузки); минимальные массогабаритные показатели, минимальные токи холостого хода; высокое быстродействие; большую перегрузочную способность по моменту.

За длительное время исследования магнетизма редкоземельных интерметаллических соединений накоплено колоссальное количество экспериментального материала и построены теории основных взаимодействий, определяющих их магнитные свойства. На протяжении последних тридцати лет особенно тщательным исследованиям был подвергнут высокоанизотропный интерметаллид  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ввиду его высоких спонтанной намагниченности и одноосной МКА. Указанные фундаментальные магнитные свойства позволили даже в серийном производстве получать на его основе постоянные магниты с величиной максимального энергетического произведения  $(\text{BH})_{\text{max}}$  до 50 МГсЭ. Экспериментально достигнутая величина  $(\text{BH})_{\text{max}} = 59,6$  МГсЭ [1] очень близка к теоретическому пределу  $\text{теор}(\text{BH})_{\text{max}} = 64$  МГсЭ. Дальнейшее увеличение  $(\text{BH})_{\text{max}}$  у магнитотвердых материалов может быть достигнуто за счет:

- 1) совершенствования технологии изготовления постоянных магнитов системы Nd-Fe-B;
- 2) поиска и нахождения новых многокомпонентных (5 и более химических элементов) магнитных фаз с более высокими величинами, чем у фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , спонтанной намагниченности и одноосным типом МКА;

- 3) создания технологий получения магнитотвердых материалов с текстурированными обменно-связанными структурными элементами из магнитотвердой и магнитомягкой фаз наноразмерного масштаба.

Первый путь не может дать существенного прироста  $(BH)_{\max}$ , поскольку потенциал фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  уже реализован как минимум на 80%. Вероятность открытия новых фаз с более высоким по  $(BH)_{\max}$  потенциалом бесспорно существует, хотя это будет скорее всего случайным событием (как это было, например, с обнаружением соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  [2]), поскольку современное состояние теории образования многокомпонентных фаз и прогноза их потенциальных магнитных характеристик не позволяет вести целенаправленный поиск. Таким образом, наиболее перспективным, несмотря на технологические трудности и фундаментальные проблемы (виды и механизмы физических воздействий на сплав для получения текстуры нанозерен, величина параметра межзеренного обменного взаимодействия и др.), является создание магнитотвердых материалов на основе текстурированных обменно-связанных систем из фазовых образований, разнородных по магнитной твердости [3].

Для разработки такой технологии в первую очередь должны быть разработаны физические основы методов оценки энергии межзеренного обменного взаимодействия.

Это позволит уточнить представления об обменно-связанных материалах, построить их модель, более адекватную действительности, и с большей точностью рассчитывать параметры петли гистерезиса, которая может быть получена на текстурированном композиционном материале в различных сочетаниях высокоанизотропной фазы и фазы с более высокой, чем у нее спонтанной намагниченностью при комнатной температуре.

Цель настоящей работы заключается в определении качественного и количественного влияния магнитостатического и межзеренного обменного взаимодействия на гистерезисные свойства и на зависимости Хенкеля и Келли.

## 1. Межзеренное обменное взаимодействие в сплавах системы Nd-Fe-B

Наноструктурированные сплавы системы Nd-Fe-B вблизи состава фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  принято делить на три группы (О. Gutfleisch с коллегами [4]).

Группа 1 – наноструктурированные сплавы, обогащённые РЗЭ по отношению к стехиометрическому составу высокоанизотропного интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Принято считать, что в этих сплавах кристаллиты отделены один от другого тонким слоем обогащённой редкоземельными металлами парамагнитной фазы. Как следствие, между зёрнами  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  отсутствует обменное взаимодействие и они перемагничиваются независимо друг от друга. Коэрцитивная сила магнитов из таких сплавов довольно высока, однако вследствие магнитной изоляции и отсутствия взаимодействия между зёрнами их остаточная намагниченность ограничена Стонер-Вольфартовским пределом:  $J_r \leq 0,5 J_s$  [5].

Группа 2 – наноструктурированные сплавы стехиометрического состава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . В таких сплавах зерна основной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  находятся в непосредственном контакте друг с другом, поэтому их магнитные свойства определяются межкуристаллитным обменным взаимодействием. Это так называемые однофазные обменно-связанные нанокристаллические магнитотвёрдые материалы. Если размеры кристаллитов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  меньше 50 нм, то благодаря обменному взаимодействию между ними, нанокристаллические магнитотвёрдые материалы этой группы могут обнаруживать остаточную намагниченность по величине превосходящую Стонер-Вольфартовский предел.

Группа 3 – наноструктурированные сплавы, обедненные РЗЭ, по отношению к стехиометрическому составу интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Это так называемые «магнитотвёрдые нанокомпозиты» или «обменно-связанные нанокомпозиционные магнитотвёрдые материалы». Свойства таких магнитотвердых нанокристаллических композиционных материалов определяется обменным взаимодействием между магнитотвердыми зёрнами высокоанизотропной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и магнитомягких фаз  $\text{Fe}_3\text{B}$  или  $\alpha\text{-Fe}$ , приводящим к сохранению ориентировки магнитных моментов в зёрнах магнитомягкой фазы, параллельно намагниченности соседних магнитотвердых зерен.

Магнитотвердые нанокомпозиционные материалы на основе сплавов Nd-Fe-B, то есть магнитотвердые материалы группы 3, привлекали и привлекают внимание многочисленных исследовательских групп по причине своих высоких эксплуатационных характеристик, технологичности и более низкой стоимости по сравнению с традиционными спечёнными или быстрозакалёнными магнитотвёрдыми материалами этой системы [6]. И, как

уже отмечалось выше, имеют перспективу реализации более высокой, чем у металлокерамических магнитов величины  $(BH)_{\max}$  (свыше 60 МГсЭ).

### **1.1 Модельные представления о межзеренном обменном взаимодействии**

В работе Стонера и Вольфарта [5] показано, что в изотропном ансамбле однодоменных одноосных невзаимодействующих частиц отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $m_r = M_r/M_s = 0,5$ . Однако R.W. McCallum с коллегами [7] установил, что незначительные добавки Si и Al в стехиометрический сплав  $Nd_2Fe_{14}B$  приводят к  $m_r > 0,5$ . Однако, позже А. Manaf с коллегами [8] показали, что причина эффекта усиления остаточной намагниченности заключается в сильном межзеренном обменном взаимодействии. Первую теоретическую работу, дающую качественное объяснение этому факту опубликовали в 1991 году E.F. Kneller и R. Hawig [9]. Авторами было аналитически установлено соотношение между размерами кристаллитов, их фундаментальными характеристиками и гистерезисными магнитными свойствами, позволяющее предсказать, каким образом можно значительно увеличить эффект усиления остаточной намагниченности. В частности, показано, что магнитные наноструктурированные композиционные материалы, состоящие из фазовых выделений магнитомягкой и магнитотвердой фаз, обнаруживают свои уникальные свойства благодаря возможности увеличения их остаточной намагниченности за счёт высокой намагниченности насыщения магнитомягкой фазы. Если к тому же обе эти фазы достаточно сильно взаимодействуют между собой посредством обменного взаимодействия ферромагнитного типа, получающиеся магнитотвёрдые материалы обладают высокой коэрцитивной силой. Модель E.F. Kneller и R. Hawig можно распространить на нанокристаллические однофазные магнитотвердые сплавы системы Nd-Fe-B с хаотической ориентацией ОЛН зерен, которые также обнаруживают увеличение остаточной намагниченности, обусловленное обменным взаимодействием между зёрнами.

### **1.2 Влияние межзеренного обменного взаимодействия на гистерезисные магнитные свойства**

Наличие обменного взаимодействия между зёрнами приводит к возникновению некоторых характерных особенностей такого рода магнетиков. К общепризнанным особенностям можно отнести: снижение коэрцитивной силы по сравнению со сплавом без межзеренного взаимодействия обменной природы, эффект обменного усиления остаточной намагниченности, отсутствие перегиба на предельной петле гистерезиса композиционных сплавов, обратимость размагничивания последних. Используется так называемый метод



Хенкеля, впервые предложенный Kelly et al. в работе [10] для определения превалирующего взаимодействия в наноструктурированных магнетиках. Однако до сих пор не существует единого мнения магнитологов по трактовке кривых Хенкеля.

### **1.2.1 Снижение коэрцитивной силы в наноструктурированном сплаве с межзеренным обменным взаимодействием в сравнении с таковым без обменного взаимодействия между зернами**

Обменное взаимодействие между соседними зернами в нанокристаллическом сплаве приводит к снижению его коэрцитивной силы в сравнении с таковым без обменного взаимодействия между нанозернами. Это связано с тем, что зерна, обладающие меньшей коэрцитивностью (в том числе магнитомягкие) при перемагничивании создают дополнительное размагничивающее локальное эффективное магнитное поле (обменное поле). Таким образом, в обменно-связанной системе появляется некое эффективное дополнительное размагничивающее поле, действующее на высококоэрцитивные зерна.

В однофазных изотропных наноструктурированных сплавах проявляется другой механизм снижения коэрцитивной силы. Если ОЛН соседних зерен основной магнитотвердой фазы непараллельны, то к свободной энергии такого зерна кроме энергии МКА и энергии Зеемана добавится вклад от энергии обменного взаимодействия между зернами. При этом положения минимума обменной энергии и энергии естественной анизотропии ввиду непараллельности ОЛН будут отличаться. Другими словами, энергия взаимодействия обменного типа между зернами приведет к снижению величины энергетического барьера между различными направлениями ОЛН и, как следствие, снижению коэрцитивной силы.

### **1.2.2 Обменное усиление остаточной намагниченности в сплаве с межзеренным обменным взаимодействием**

Как уже отмечалось ранее, в рамках модели Стонера-Вольфарта величина остаточной намагниченности изотропного ансамбля одноосных однодоменных невзаимодействующих частиц равна половине величины спонтанной намагниченности [5]. Минимуму энергии межзеренного обменного взаимодействия ферромагнитного типа соответствует параллельная ориентация магнитных моментов соседних зерен. Обменное взаимодействие между зернами приводит к изменению ориентацию магнитного момента отдельного зерна относительно его ОЛН. В ансамбле с обменным взаимодействием между зернами уста-

навливается равновесное состояние с увеличенной остаточной намагниченностью выше Стонер-Вольфартовского предела ( $j_r = \sigma_r / \sigma_s = 0,5$ ).

Судить о наличии обменного взаимодействия по увеличению соотношения  $\sigma_r / \sigma_s > 0,5$  не просто, поскольку на его значение оказывают влияние многие факторы. Как  $\sigma_r$ , так и  $\sigma_s$  являются косвенно определяемыми величинами, причем с различной точностью. На результат измерения  $\sigma_r$  огромное влияние оказывает размагничивающий фактор. При этом учет последнего справедлив только по отношению к объектам, форма которых может быть описана поверхностью второго порядка (необходимое условие однородной намагниченности). Значение спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  также не может быть измерено, а лишь определено. При этом в некоторых ферромагнетиках энергия междоузельного обменного взаимодействия оказывается сравнимой по величине с энергией анизотропии, то есть в процессе намагничивания происходит деформация магнитной структуры [11]. Еще один источник погрешности определения  $\sigma_s$  заключается в наличии дефектов в материале, поскольку они приводят к линейному по полю члену в законе приближения намагниченности к насыщению. Эти и некоторые другие факторы могут привести к суммарной погрешности определения  $j_r$ , достигающей десятков процентов.

### **1.2.3 Влияние обменного взаимодействия на предельную кривую размагничивания**

Если все магнитные моменты зерна магнитомягкой фазы в наноконпозиционном сплаве находятся в так называемой обменно-связанной области, то есть если  $d_m < b_{cm}$ , то предельная петля гистерезиса во втором квадранте будет выпуклой. Необходимо отметить, что изменение температуры приводит к нарушению этого соотношения (изменяются величины констант МКА и спонтанная намагниченность), что в свою очередь приводит к появлению перегибов на предельной петле гистерезиса, иногда неправильно трактуемых как «разрыв обменной связи» [12].

На рисунке 3 приведены предельные петли гистерезиса, измеренные на БЗС разного состава системы Nd-Fe-B при комнатной температуре Н. Kronmüller с коллегами [13]. БЗС получали при линейной скорости движения закалочной поверхности  $17,5 < v_s < 22,5$  м/с. Размер зерен магнитотвердой фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  составлял  $23 \div 30$  нм,  $\alpha$ -Fe –  $15 \div 25$  нм. Из рисунка видно, что, во-первых, однофазный обменно-связанный сплав имеет меньшую коэрцитивную силу и большую намагниченность (как остаточную, так и спонтанную) по сравнению с БЗС застехиометрического состава по редкоземельному компоненту в сравнении с составом соединения  $R_2T_{14}B$ , во-вторых, предельные петли гистерезиса двухфазных в магнитном отношении сплавов не имеют перегиба во втором квадранте, в-третьих,

увеличение объемной доли  $\alpha$ -Fe приводит к увеличению остаточной намагниченности и уменьшению коэрцитивной силы.

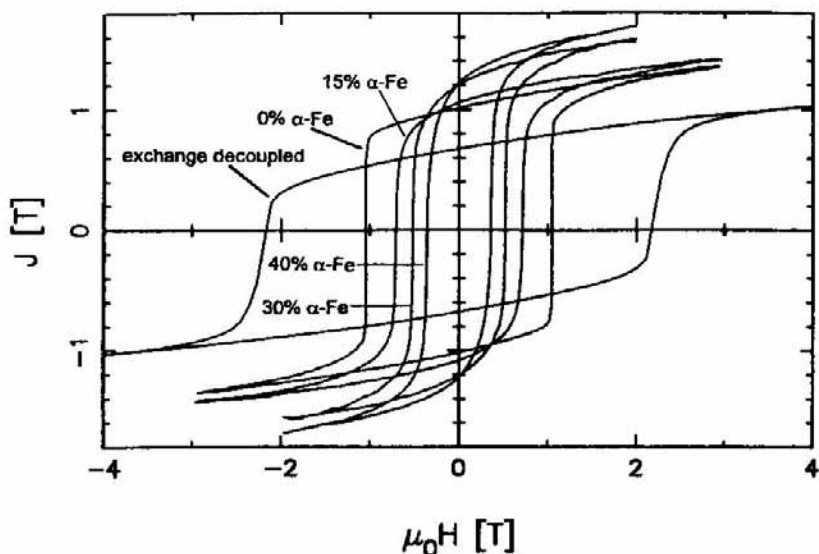


Рисунок 1 – Предельные петли гистерезиса БЗС системы Nd-Fe-B до-, за- и стехиометрического состава по редкоземельному элементу по отношению к составу вымокоанизотропного интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

## 1.2.4 Обратимость размагничивания магнитодвухфазных наноструктурированных материалов в слабых обратных полях

Приложение обратных полей ( $H < H_{\text{кр}}$ ), меньших некоторого критического, к намагниченному до насыщения обменно-связанному композиционному нанокристаллическому сплаву не приводит к изменению его остаточной намагниченности.

Это утверждение может быть проиллюстрировано на примере рисунка 2. На рисунке 2а представлено распределение магнитных моментов конечных элементов в отсутствие внешнего магнитного поля. Включение небольшого по величине магнитного поля (рисунок 2б), направленного противоположно оси  $z$ , приводит к развороту магнитных моментов средней части «зерна» в направлении  $-z$ . «Выключение» магнитного поля на этом этапе приведет к тому, что под действием обменного взаимодействия магнитные моменты центральной части зерна займут свои первоначальные положения.

## 1.2.5 Построения Хенкеля как способ выявления и оценки величины энергии межзеренного обменного взаимодействия

В настоящее время считается, что наличие и природу эффекта усиления остаточной намагниченности в ансамбле не текстурированных зерен одноосного магнитного материала можно выявлять, используя так называемый метод Хенкеля [10]. Он основан на сравнении процессов намагничивания и размагничивания исследуемого образца с таковым,

базирующимся на модели Стонера-Вольфарта для изотропного ансамбля однодоменных невзаимодействующих частиц с одноосной МКА. Для такого ансамбля Кондорским и независимо от него Вольфартом было получено следующее соотношение между величинами его остаточной намагниченности в зависимости от напряженности и полярности приложенного внешнего магнитного поля:

$$M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H), \quad (1)$$

где  $M_d(H)$  – остаточная намагниченность после размагничивания предварительно намагниченного до насыщения образца обратным полем  $H$ ,  $M_r(\infty)$  – остаточная намагниченность после намагничивания образца до насыщения,  $M_r(H)$  – остаточная намагниченность, после намагничивания положительным полем  $H$ ,  $H$  – прикладываемое магнитное поле.

Если  $M_r(H)$  и  $M_d(H)$  нормировать по  $M_r(\infty)$ , т.е.  $m_r(H) = M_r(H)/M_r(\infty)$ ,  $m_d(H) = M_d(H)/M_r(\infty)$ , то выражение (1) может быть переписано в следующем виде:

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H). \quad (2)$$

Если экспериментальная зависимость между  $M_r(H)$  и  $M_d(H)$  отклоняется от таковой, описываемой соотношениями (1) или (2), то частицы в рассматриваемом ансамбле либо взаимодействуют, либо в ансамбле присутствуют суперпарамагнитные или многодоменные частицы. Отклонение от выражения (2) нагляднее иллюстрируется с помощью метода Хенкеля:

$$\delta m(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]. \quad (3)$$

В соответствии с выводами Gao R.W. др. [14], Lin'a и др. [15-19], положительное значение  $\delta m(H)$  соответствует преобладанию обменного взаимодействия между зернами над магнитостатическим межзерненным взаимодействием, отрицательное – преобладанию магнитостатического взаимодействия над обменным. Также существует противоположная точка зрения [20-21]. Причем, считается, что высота пика на зависимости  $\delta m(H)$  пропорциональна энергии обменного взаимодействия.

Необходимо отметить, что применение построений Хенкеля не позволяет достоверно определить природу межзерненного взаимодействия, поскольку отрицательный вклад в гиббсовскую энергию магнетика вносят как обменное, так и положительное магнитостатическое взаимодействия, которые невозможно разделить в рамках данного метода. Последнее является его существенным недостатком.

## 1.2.6 Определение энергии межзерненного обменного взаимодействия по сдвигу поля ферромагнитного резонанса

В большинстве теоретических работ, посвященных проблеме обменного взаимодействия между отдельными зернами явное рассмотрение вопроса об удельной плотности

этой энергии либо опускается [9], либо величина взаимодействия считается такой же, как и в основной фазе (при рассмотрении межзеренного обменного взаимодействия в «стехиометрических БЗС») [22]. В некоторых работах, например, [12] величина плотности энергии обменного взаимодействия между зернами определяется путем варьирования некоторых параметров модели до наилучшего совпадения расчетной петли гистерезиса с экспериментальной.

Оригинальный метод оценки энергии обменного взаимодействия между ферромагнитными слоями в пленке применен D. Ogawa с коллегами [23]. В этой работе синтезированы магнитные тонкие двуслойные пленки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  с различными комбинациями плоскостей интерфейсов. Для определения энергии межслойного обменного взаимодействия между слоем Fe и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  применен метод ферромагнитного резонанса. Поскольку наблюдение ферромагнитного резонанса на  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  затруднено ввиду высокой энергии МКА последнего, сдвиг поля резонанса исследовали на слое Fe. Для определения величины сдвига магнитного поля резонанса синтезировали две магнитные структуры: однослойную магнитную пленку  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\text{MgO}$  (100) / Fe (10 нм) / Mo (10 нм)) и двуслойную  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  ( $\text{MgO}$  (100) / Nd-Fe-B (40 нм) / Fe (10 нм) / Mo (10 нм)). Напряженность магнитного поля ферромагнитного резонанса первой пленки составила  $H_1=5,24$  кЭ, что находится в прекрасном согласии с формулой Киттеля. В двуслойной пленке  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  напряженность магнитного поля, при которой наблюдался резонанс, уменьшилась и составила  $H_2=4,38$  кЭ. Этот сдвиг авторы статьи связывают с наличием положительного межслойного обменного взаимодействия. По проведенным оценкам, величина плотности энергии обменного взаимодействия составила  $6,5$  эрг/см<sup>2</sup>.

## **2 Методика эксперимента и аттестация образцов**

### **2.1 Исследуемые образцы**

В данной работе синтезирован и исследован ряд БЗС системы Nd-Fe-B вблизи состава фазы типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . БЗС состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$  синтезированы спиннингованием расплава на медный диск при линейной скорости движения закалочной поверхности 25 м/с. Закалка проведена в инертной среде аргона при давлении  $p \approx 10$  мбар. В результате быстрой закалки формируются фрагменты металлической ленты толщиной приблизительно 35 мкм, шириной  $1 \div 3$  мм и длиной  $1 \div 5$  см. Указанная скорость закалки выбрана исходя из имеющегося опыта синтеза подобных сплавов.

Для измерения гистерезисных свойств в замкнутой магнитной цепи был применен метод магнитоимпульсного компактирования размолотых порошков БЗС, разработанный в Институте электрофизики УрО РАН.

## 2.2 Аттестации образцов

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов БЗС исследованы методом РСА на модифицированном дифрактометре ДРОН-2 с геометрией съёмки плоского образца по Бреггу-Брентано, излучение  $\text{Cr K}_\alpha$ , Fe-фильтр, напряжение на аноде  $U=30$  кВ, анодный ток  $I=20$  мА. Размеры частиц определены по формуле Шеррера-Селякова [24]. Съёмка рентгенограмм и их обработка выполнены кандидатами физ.-мат. наук Н. В. Селезневой и П. Е. Маркиным.

Средние размеры кристаллитов в сплавах определены по уширению линий на рентгенограммах (формула Селякова-Шеррера).

На рисунке 2 приведена рентгенограмма образца синтезированного сплава. Расчеты параметров проведены в ромбической сингонии (пространственная группа  $R4_2/mnm$ ) и имеют следующие значения:  $a=8,841$  Å,  $c=13,140$  Å. Из обработки рентгенограмм установлено, что в исследуемом сплаве основная матричная фаза идентифицируется как тетрагональная фаза типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , при этом не исключается наличие некоторого количества (<3% об.) частиц кубической фазы  $\alpha\text{-Fe}$ .

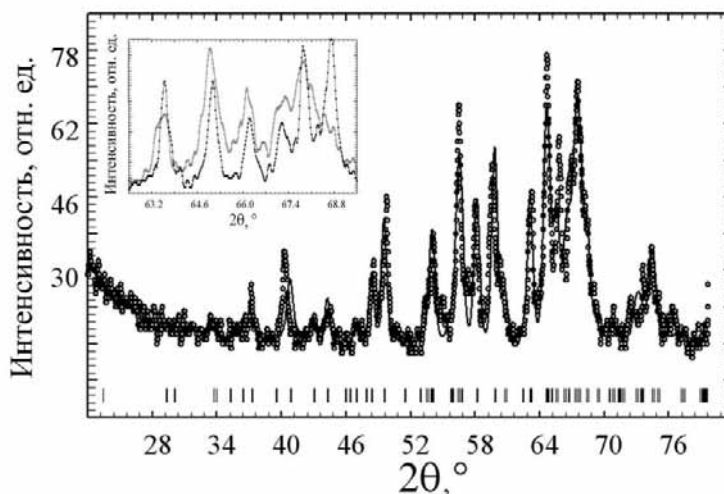


Рисунок 2 - Рентгенограммы образца БЗС состава  $\text{Nd}_{25.7}(\text{Fe}_{90.3}\text{Co}_{9.7})_{73.3}\text{B}_1$  при комнатной температуре. Излучение  $\text{CrK}_\alpha$ . Точки – эксперимент, сплошная линия – расчетный профиль. Штрихами указано положение рефлексов в пространственной группе  $R4_2/mnm$

## 2.3 Измерения магнитных свойств

Полевые и температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости измерены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7 ЕС (QUANTUMDESIGN, США) с первичным преобразователем на основе СКВИДа и гистерезисграфа Permagraph L (Magnet Physic, Германия).

Температурные зависимости остаточной намагниченности и намагниченности в поле измерены в Sweepmode (постоянное изменение температуры с заданной скоростью) со скоростью изменения температуры 2 К/мин.

## 2.4 Компьютерный расчет гистерезисных магнитных свойств

Для расчета магнитных свойств модельных объектов написан набор программ в математическом пакете MATLAB. На начальном этапе независимо генерируются три трехмерные матрицы размером равным количеству элементов системы (кристаллитов), каждая из которых отвечает за компоненту вдоль одной из осей декартовой системы координат. Индексы матрицы задают расположение кристаллитов в ансамбле.

Поиск направления спонтанной намагниченности каждого кристаллита из ансамбля осуществлялся путем минимизации его свободной энергии, включающей магнитостатическую, межзеренного обменного взаимодействия и энергию взаимодействия с внешним магнитным полем:

$$E_j = E_{ex} + E_A + E_H, \quad (4)$$

где  $E_{ex}$  – энергия межзеренного обменного взаимодействия,  $E_H$  – энергия Зеемана,  $E_A$  – энергия МКА. В свою очередь каждая составляющая вычислялась следующим образом:

$$E_{ex} = -\sum_{i=1}^n K_{\text{МОВ}} \cos(\vartheta_{ij}), \quad (5)$$

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta_j + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi_j) \sin^4 \theta_j + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi_j) \sin^6 \theta_j, \quad (6)$$

$$E_H = -HM_s \cos \gamma_j, \quad (7)$$

где  $K_{\text{МОВ}}$  – параметр межзеренного обменного взаимодействия,  $n$  – число ближайших соседей элемента ансамбля  $j$  (как правило,  $n=6$ ),  $\vartheta_{ij}$  – угол между векторами намагниченности  $i$ -го и  $j$ -го кристаллита,  $\theta_j$  – отклонение вектора намагниченности  $M_s$  от направления  $[001]$  кристаллита,  $\varphi_j$  – угол отклонения проекции  $M_s$  на базисную плоскость кристаллита от направления  $[100]$ ,  $\gamma_j$  – угол между намагниченностью элемента и внешним магнитным полем.

### 3. Результаты и их анализ

На рисунке 3 представлены кривые намагничивания из терморазмагниченного состояния и предельные кривые размагничивания образца синтезированного БЗС состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$ . Образцы для измерения на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL-7 ЕС готовились следующим образом. После размола измельченные фрагменты быстрозакаленных лент приклеивались метилцианакрилатом тонким слоем на покровное стекло. Последнее с приклеенным образцом фиксировалось в держателе плоскостью параллельно направлению магнитного поля сверхпроводящего соленоида ( $N=0$ ) или перпендикулярно ему ( $N=4\pi$ ).

Поле анизотропии интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при комнатной температуре составляет  $H_A \approx 70$  кЭ. При такой величине поля магнитокристаллической анизотропии и температуре Кюри  $T_C \approx 600$  К механизм пиннинга доменных стенок на дефектах может выступать причиной коэрцитивной силы, не превышающей  $H_C = 500$  Э. Малая восприимчивость начального участка кривых намагничивания ( $H < 5$  кЭ) обусловлена процессами обратимого вращения вектора намагниченности в однодоменных зернах. Из результатов РСА установлено, что средний размер областей когерентного рассеяния составляет 25 нм. Размер абсолютной однодоменности интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  равен 17,5 нм. Таким образом, размер области когерентного рассеяния и размер кристаллита совпадают.

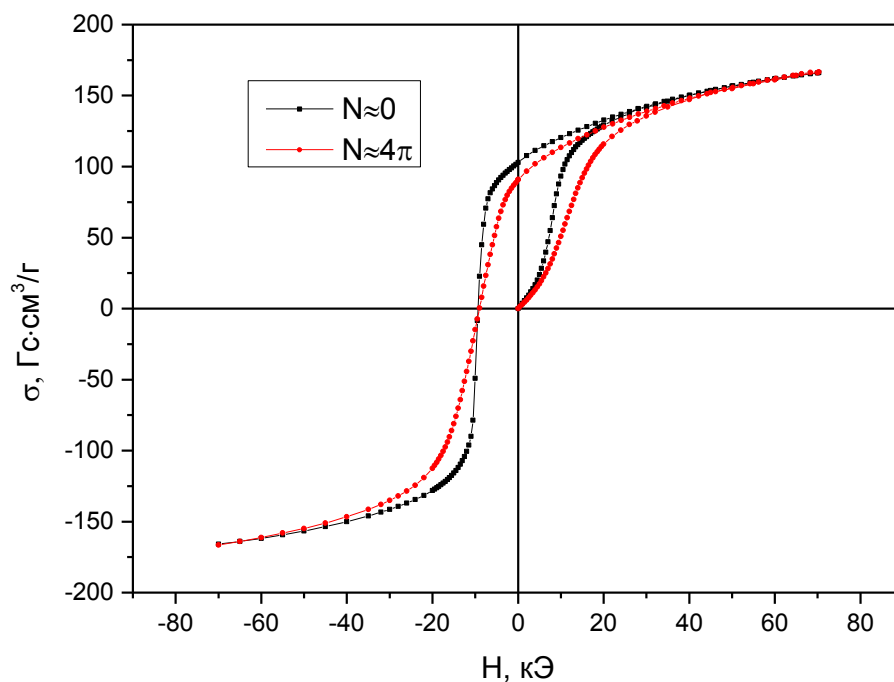


Рисунок 3 – Кривые намагничивания и предельные кривые размагничивания образца БЗС состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$  при  $T=300$  К



Образец с большим размагничивающим фактором имеет менее прямоугольную кривую перемагничивания и меньшее значение остаточной намагниченности, при этом коэрцитивные силы совпадают.

На рисунке 4 представлены зависимости остаточной намагниченности образцов сплава с различными размагничивающими факторами. На врезке представлены производные остаточной намагниченности по напряженности намагничивающего поля. При типе гистерезиса необратимое вращение вектора намагниченности, нормированная на количество зерен, их объем или массу, производная зависимости остаточной намагниченности от намагничивающего поля представляет собой распределение кристаллитов по коэрцитивностям. Однако последняя трактовка не вполне корректна ввиду разного размагничивающего фактора образцов, хотя весьма показательна с точки зрения корректности проведения измерений.

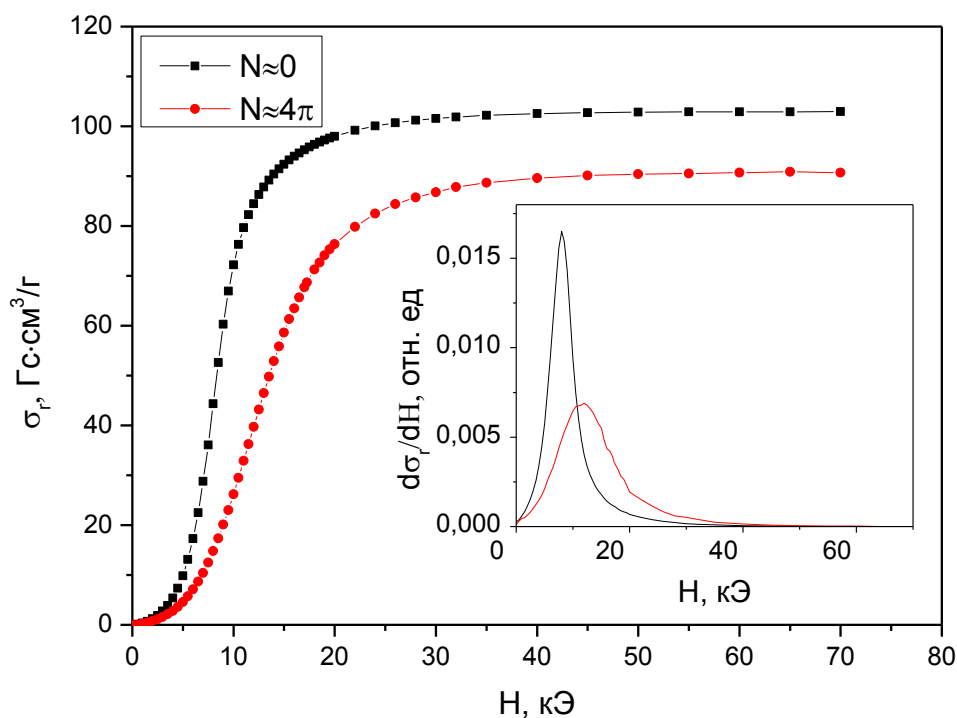


Рисунок 4 – Зависимости остаточной намагниченности образцов с различным размагничивающим фактором БЗС состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$  при комнатной температуре в разомкнутой магнитной цепи

Энергию межзеренного обменного взаимодействия принято качественно измерять (определять больше или меньше она в исследуемом сплаве в сравнении с реперным) с помощью так называемых зависимостей Хенкеля и Келли [10]. На рисунке 5 представлены

зависимости Келли при размагничивающем факторе  $N=0$  в разомкнутой магнитной цепи (магнитоизмерительный комплекс MPMS-XL-7 ЕС) и замкнутой магнитной цепи (гистерезисграф Permagraph L). Для измерения в замкнутой магнитной цепи образец был подготовлен следующим образом: после быстрой закалки сплав состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$  был размолот в агатовой ступке в спирте в течение 1 часа и подвергнут магнитоимпульсному прессованию при  $T=300^\circ\text{C}$  в Институте электрофизики УрО РАН.

Зависимости, полученные обоими методами качественно одинаковы, но различаются количественно. Кривая Келли, полученная измерениями в замкнутой магнитной цепи «сдвинута вниз» относительно таковой, полученной с применением магнитоизмерительного комплекса MPMS-XL-7 ЕС. Этот сдвиг не может быть связан с изменением размеров кристаллитов в результате прессования. По результатам РСА из уширения брэгговских пиков размеры кристаллитов остались прежними. Косвенно неизменность микроструктуры подтверждается магнитными измерениями. На рисунке 6 представлена предельная петля гистерезиса образца исследуемого сплава. Коэрцитивная сила образца, полученного магнитоимпульсным компактированием меньше таковой исходного БЗС на 70 Э. Указанная разность меньше погрешности измерения магнитного поля в любой из этих установок.

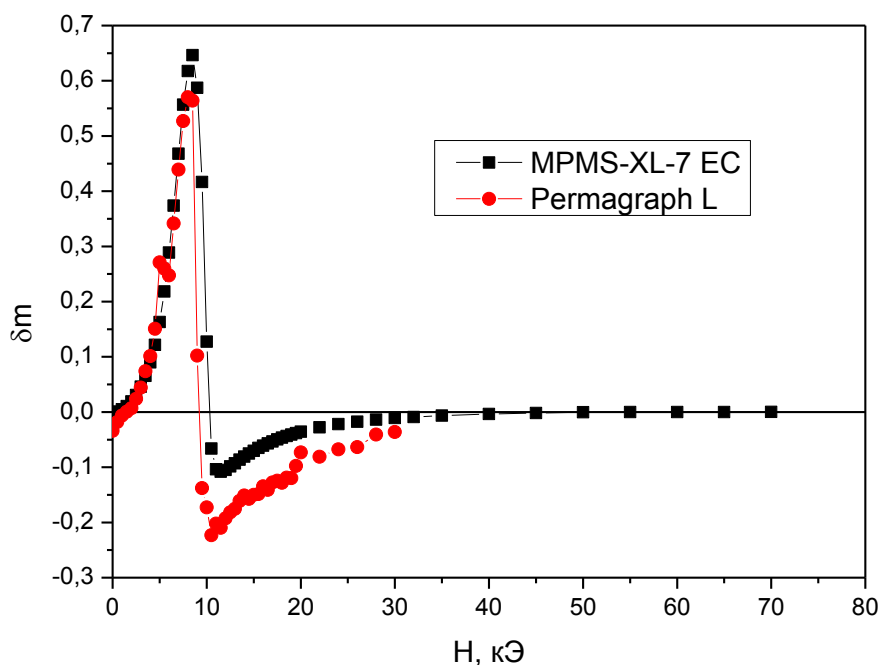


Рисунок 5 – Зависимости Келли БЗС состава  $\text{Nd}_{25,7}(\text{Fe}_{90,3}\text{Co}_{9,7})_{73,3}\text{B}_1$  при комнатной температуре в замкнутой и разомкнутой магнитных цепях

Сдвиг зависимости Келли, полученной с применением Permagraph L вниз по оси  $\delta m$  по всей видимости связан с замыканием магнитного потока компактированного образца через ярмо электромагнита. Необходимость выполнения многократных загрузок и измерений образца привела к частичному разрушению его поверхности под действием сил притяжения полюсов электромагнита, достигающих 2000 Н при напряженности магнитного поля 20 кЭ. В результате ухудшения контакта образца и полюсов эффективный размагничивающий фактор оказался отличным от нуля, что и привело к смещению кривой [20-21].

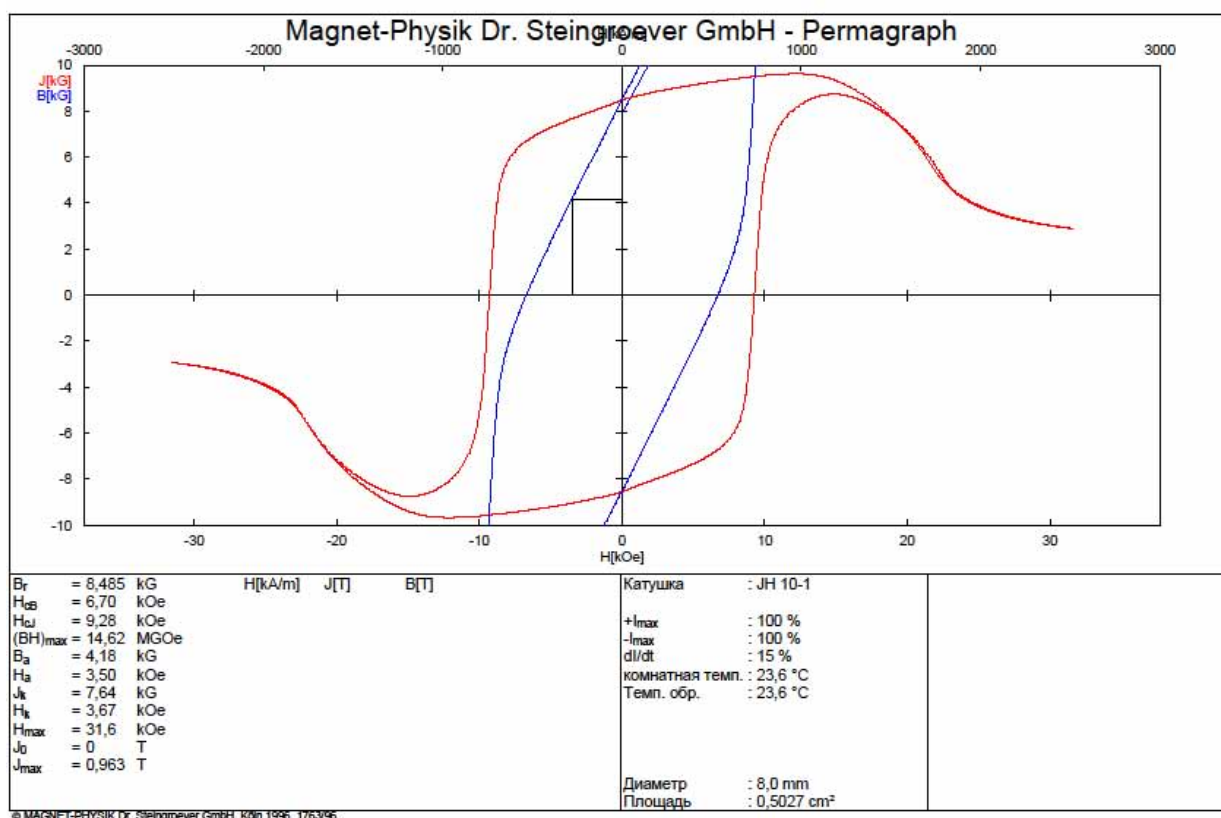


Рисунок 6 – Предельная петля гистерезиса БЗС  $Nd_{25,7}(Fe_{90,3}Co_{9,7})_{73,3}B_1$  при комнатной температуре, измеренная в замкнутой магнитной цепи

Особый интерес представляет исследование влияния собственного размагничивающего поля на кривые Келли. На рисунке 7 представлена зависимость Келли образца с размагничивающим фактором  $N=4\pi$  исследуемого БЗС при комнатной температуре в разомкнутой магнитной цепи. В отличие от кривых, приведенных на рисунке 5, размагничивающее поле приводит к качественному изменению зависимости Келли: величина  $\delta m$  не положительна во всем диапазоне напряженностей магнитных полей. Из соотношения (3) следует, что зависимость Келли ансамбля магнитоодноосных частиц, намагничивающего-

ся «тяжелее» и размагничивающегося «легче» стонер-вольфартовского ансамбля, будет лежать ниже оси абсцисс.

Установленный факт, возможно, позволит разработать новый метод определения энергии и параметра межзеренного обменного взаимодействия в наноструктурированных сплавах любых систем. Идея метода должна заключаться в подборе такой величины размагничивающего фактора, при которой либо кривая Келли будет аналогичной таковой для ансамбля Стонера-Вольфарта, либо по равенству нулю интеграла по кривой.

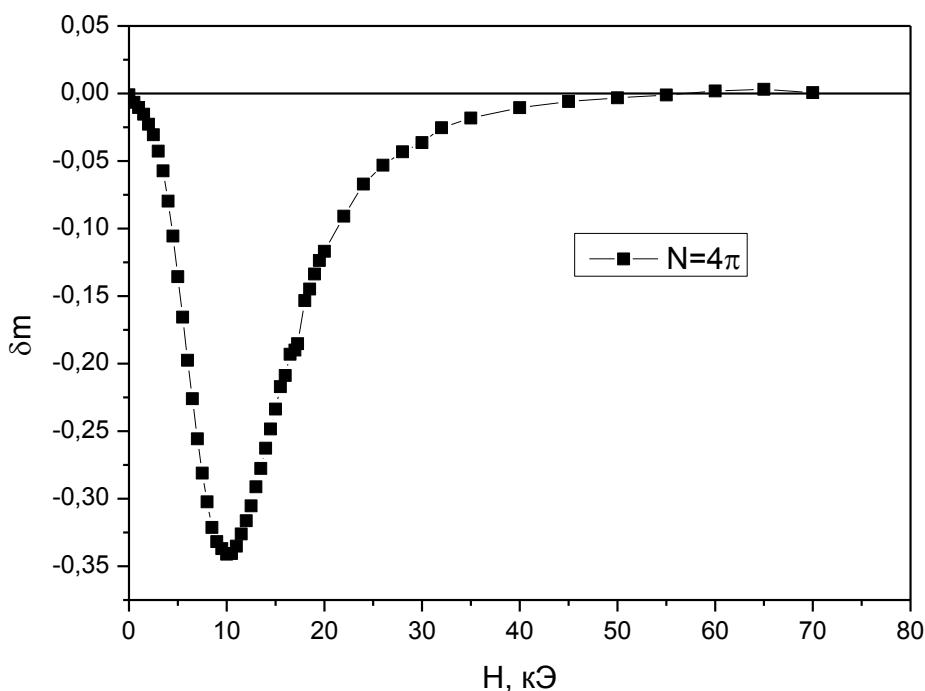


Рисунок 7 – Зависимость Келли образца с размагничивающим фактором  $N=4\pi$  БЗС состава  $Nd_{25,7}(Fe_{90,3}Co_{9,7})_{73,3}B_1$  при комнатной температуре в разомкнутой магнитной цепи

Полное разделение вкладов от магнитостатического и обменного взаимодействий невозможны в натурном эксперименте. Для того, чтобы выделить только вклад межзеренного взаимодействия был написан ряд программ для расчетов кривых намагничивания, возврата, размагничивания. На рисунке 8 представлены предельные петли гистерезиса при различных значениях параметра межзеренного взаимодействия. На рисунке 9 приведены зависимости Келли при тех же значениях параметра межзеренного обменного взаимодействия, что и петли гистерезиса на рисунке 8. Из рисунка 9 видно, что максимальное значение  $(\delta m)_{\max}$  пропорционально возрастает с увеличением  $K_{\text{МОВ}}$ . Установлен вид зависимости  $(\delta m)_{\max}(K_{\text{МОВ}})$ . Соответствующая аппроксимация приведена на рисунке 10. Несмотря на установленную закономерность, ее применение в настоящий момент затруднительно,

поскольку кроме размагничивающего фактора образца (внешнего размагничивающего фактора) существует размагничивающий фактор частиц, входящих в состав ансамбля (внутренний размагничивающий фактор), учет которого в рамках написанных программ невозможен.

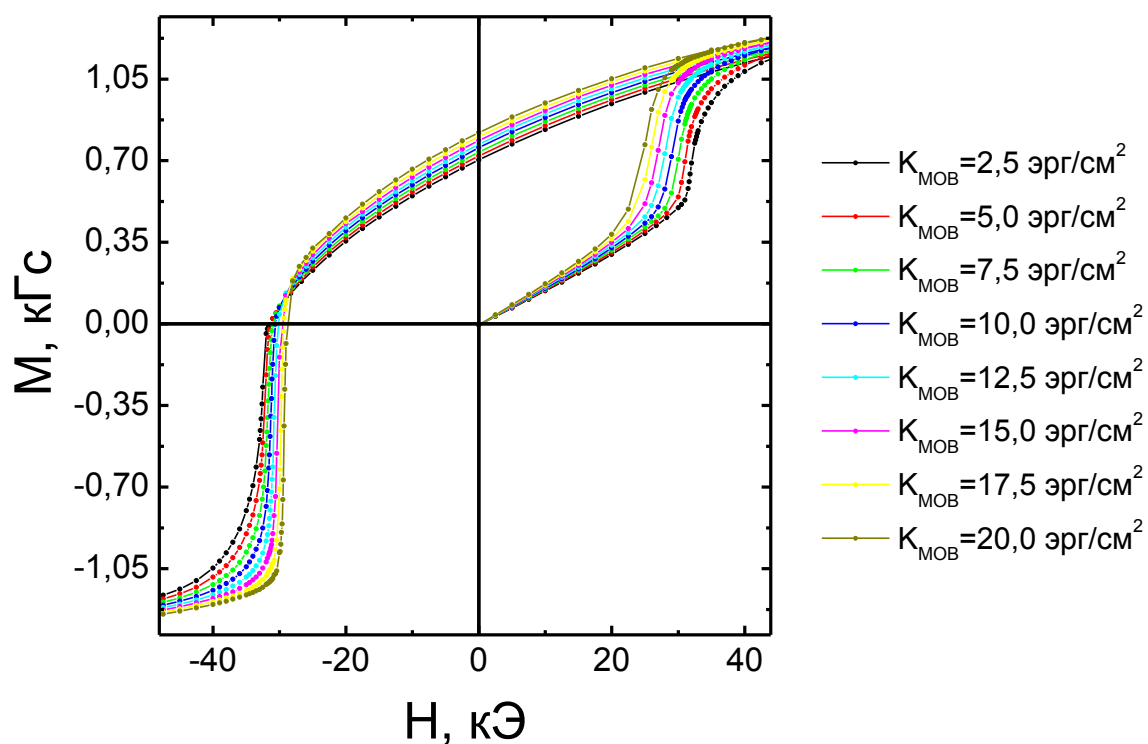


Рисунок 8 – Расчетные петли гистерезиса изотропного ансамбля абсолютно однодоменных частиц интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

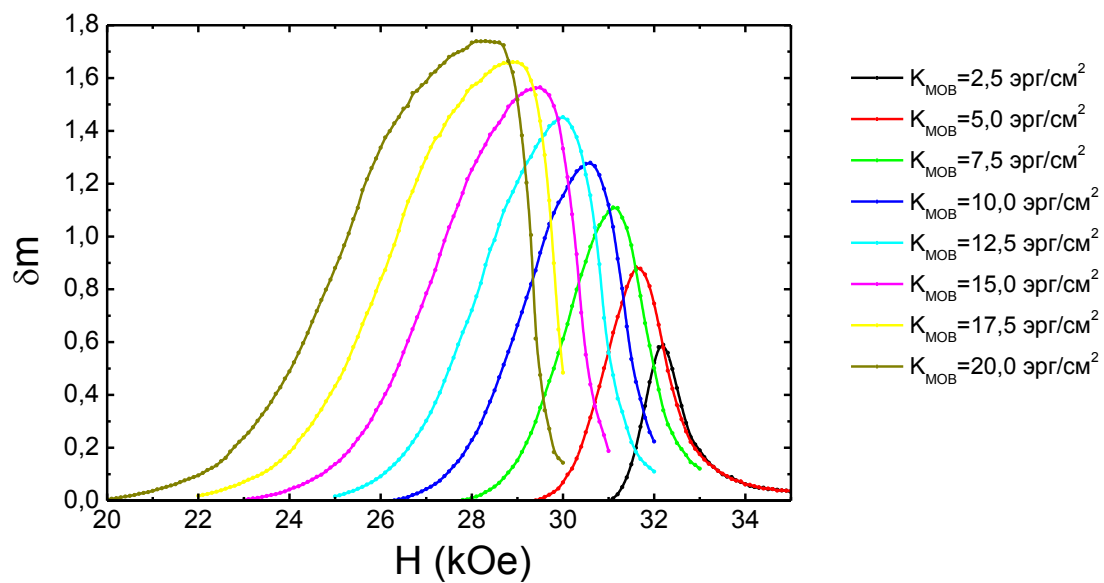


Рисунок 9 – Расчетные кривые Келли изотропного ансамбля абсолютно однодоменных частиц интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

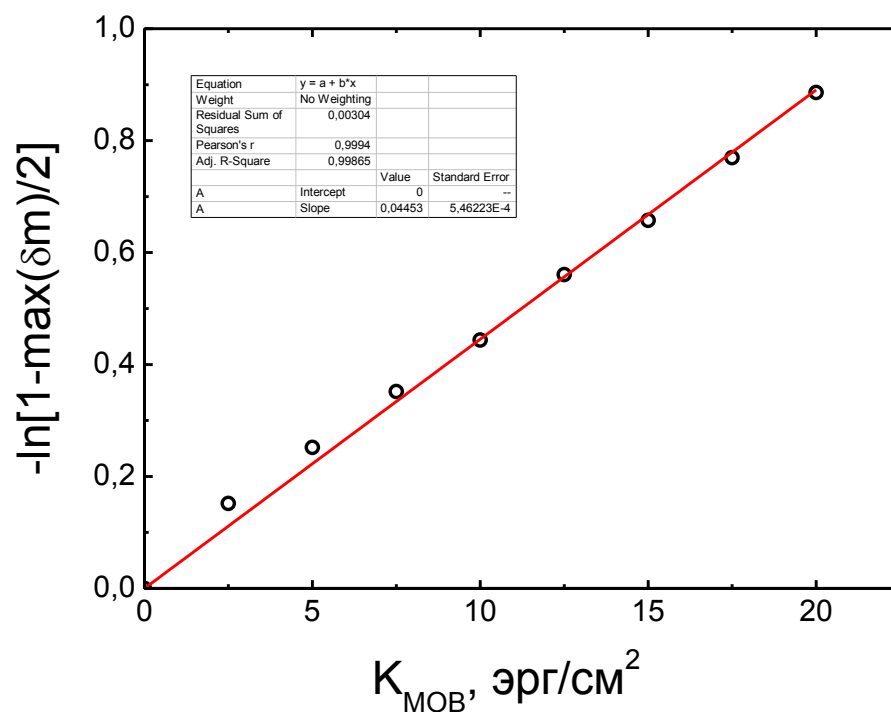


Рисунок 10 – Линейная аппроксимация зависимости  $(\delta m)_{\text{max}}(K_{\text{MOB}})$

## Заключение

При выполнении настоящей научно-исследовательской работы получены следующие оригинальные результаты.

1. Установлено влияние внешнего размагничивающего фактора (размагничивающего фактора образца) на вид и количественные характеристики кривой Келли наноструктурированного магнитотвердого сплава системы Nd-Fe-B.
2. Разработана модель наноструктурированного ансамбля одноосных однодоменных взаимодействующих частиц.
3. Методами компьютерного эксперимента установлена связь значения  $(\delta m)_{\max}$  с энергией межзеренного обменного взаимодействия в наноструктурированных сплавах системы Nd-Fe-B.
4. Определен вид аналитической зависимости  $(\delta m)_{\max}(K_{\text{МОВ}})$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 303. – P. 344-347.
2. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe [Текст] // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55, Issue 6. – P. 2083-2087.
3. Technical Resource Website [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.mqitechnology.com/product-name-mqa.jsp> (31.08.2013)
4. Gutfleisch O., Bollero A., Handstein A., Hinz D., Kirchner A., Yan A., Müller K.-H., Schultz L. Nanocrystalline high performance permanent magnets [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 242-245. – P. 1277-1283.
5. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys [Текст] // Phil. Trans. Roy. Soc.. – 1948. – V.240, № 826. – P. 599-642.
6. Савченко А.Г. Нанокристаллические магнитотвердые материалы: обзор текущего состояния [Текст] // II Russian-Japanese Seminar “Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components” (6 апреля 2004 г. Москва) .) : тез. докл. – Москва, 2004. – С. 280-332.
7. McCallum R.W., Kadin A.M., Clemente G.B., and Keem J.E. High performance isotropic permanent magnet based on Nd-Fe-B [Текст] // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 61. – P. 3577-3579.
8. Manaf A., Zhang P.Z., Ahmad I., Davies H.A., Buckley R.A. Magnetic properties and microstructural characterisation of isotropic nanocrystalline Fe-Nd-B based alloys [Текст] // IEEE Transactions on Magnetics. – 1993. – V. 29, № 6, - P. 2866-2868.
9. Kneller E.F., Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets [Текст] // IEEE Transactions on Magnetics. – 1991. – V. 27, № 4, - P. 3560-3588.
10. Kelly P.E., O'Grady K., Mayo P.I., Chantrell R.W. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films [Текст] // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – V. 25, № 5. – P. 2881-2883.
11. Andreev A.V., Kuz'min M.D., Narumi Y., Skourski Y., Kudrevatykh N.V., Kindo K., de Boer F.R., Wosnitza J. High-field magnetization study of a Tm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> single crystal [Текст] // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – P. 134429-134433.



12. Goll D., Seeger M., Kronmüller H. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – V. 185. – P. 49-60.
13. Zern A., Seeger M., Bauer J., Kronmüller H. Microstructural investigations of exchange coupled and decoupled nanocrystalline NdFeB permanent magnets [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – V. 184 Issue 1. – P. 89-94
14. Gao R.W., Zhang D.H., Li W., Li X.M., Zhang J.C. Hard magnetic property and  $\delta M(H)$  plot for sintered NdFeB magnet [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V. 208, №3. – P. 239-243.
15. Magnetic enhancement of PrFeB ribbons by the effect of laminated magnetically soft thin films [Текст]/ C. C. Lin, H. W. Chang, C. H. Chiu, W. C. Chang// Journal of Alloys and Compounds. –2008. –V. 449№1-2. –P. 11–14.
16. Panagiotopoulos I., Withanawasam L., Hadjipanayis G.C. ‘Exchange spring’ behavior in nanocomposite hard magnetic materials [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –1996. – V.152 №3. –P. 353-358.
17. Wang C. Yan M., Zhang W.Y. Effects of Nb and Zr additions on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of melt-spun (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe alloys [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 306, №2. – P. 195–198.
18. Zhu G. Bertram H.N. Self-organized behavior in thin-film recording media [Текст] // Journal of Applied Physics. – 1991. –V. 69,№ 8. – P. 4709-4711.
19. Nagahama D., Ohkubo T., Miyoshi T., Hirose S., Hono K. Effect of Ti and C additions on the microstructure and magnetic properties of Nd<sub>6</sub>Pr<sub>1</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>13</sub> melt-spun ribbons [Текст] // ActaMaterialia. – 2006. – V. 54, №18. – P. 4871–4879.
20. O'Grady K., El-Hilo M., Chantrell R.W The characterization of interaction effects in fine particle systems [Текст] // J. Appl. Phys.. – 1993. – V. 29 №6. – P.2608-2613.
21. Folks L., Street R., Woodward R. Investigation of interaction mechanisms in melt-quenched NdFeB [Текст] // J. Appl. Phys.. – 1994. – V. 75 №10. –P.6271-6273.
22. Fischer R., Kronmüller H. The role of the exchange interaction in nanocrystalline isotropic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-magnets [Текст] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 191, №1-2. – P. 225-233.
23. Ogawa D., Koike K., Miyazaki T., Mizukami S., Akiya T., Oogane M., Ando Y., Kato H. Ferromagnetic Resonance Investigation of Exchange Coupling in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Interfaces [Текст] // 21th Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications. – Bled, Slovenia, 2010. –P. 40-42.

24. Русаков А. А. Рентгенография металлов [Текст] : М. : Атомиздат, 1977. – 480 с.